

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-043413

(43)Date of publication of application : 25.02.1991

(51)Int.Cl.

C08G 59/62

C08G 59/40

C08G 59/40

(21)Application number : 01-179482

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 12.07.1989

(72)Inventor : TAKANO MARE

SHIBATA KATSUJI

KOBAYASHI KAZUHITO

(54) EPOXY RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition suppressing the generation of metallic migration and improving electric insulating properties when applying to material of printed circuit board containing epoxy resin, polyfunctional phenolic resin, curing accelerator, reducing agent and urea compound as essential ingredients.

CONSTITUTION: The objective composition contains (A) epoxy resin (e.g. bisphenol-A type epoxy resin), (B) polyfunctional phenolic resin (e.g. novolak resin of bisphenol-A), (C) curing accelerator (preferably imidazole compound in which imino group is masked by acrylonitrile, etc.), (D) reducing agent (preferably phenolic reducing agent such as 1,2,3-trihydroxybenzene) and (E) urea compound (e.g. urea or N-monoalkylurea) as the essential ingredients.

3/7

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

平3-43413

⑫ Int.Cl.⁵C 08 G 59/62
59/40

識別記号

NJS 8416-4J
NHX A 8416-4J
NJE B 8416-4J

府内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)2月25日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑭ 発明の名称 エポキシ樹脂組成物

⑮ 特 願 平1-179482

⑯ 出 願 平1(1989)7月12日

⑰ 発明者 高野 希	茨城県下館市大字小川1500番地	日立化成工業株式会社下館研究所内
⑰ 発明者 柴田 勝司	茨城県下館市大字小川1500番地	日立化成工業株式会社下館研究所内
⑰ 発明者 小林 和仁	茨城県下館市大字小川1500番地	日立化成工業株式会社下館研究所内
⑰ 出願人 日立化成工業株式会社	東京都新宿区西新宿2丁目1番1号	
⑰ 代理人 弁理士 廣瀬 章		

明細書

1. 発明の名称

エポキシ樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. (a) エポキシ樹脂

(b) 多官能性フェノール樹脂

(c) 硬化促進剤

(d) 還元剤および

(e) 尿素化合物

を必須成分とするエポキシ樹脂組成物

2. 還元剤がフェノール系還元剤である請求項

1に記載のエポキシ樹脂組成物。

3. 硬化促進剤がイミノ基をマスクしたイミダゾール化合物である請求項1または2に記載のエポキシ樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、絶縁特性特に金属のマイグレーションの抑制に優れたエポキシ樹脂組成物に関する。

〔従来の技術〕

電子機器の小型化、高性能化に伴い、その中に搭載される印刷配線板は高多層化、スルーホールの小径化及び穴間隔の減少などによる高密度化が進行している。このため、これまであまり問題とならなかった印刷配線板の電気絶縁特性に対する要求は厳しくなっている。

エポキシ樹脂は、印刷配線板の絶縁材料として従来から広く使用されてきた。しかしながら、この高密度化に伴い、エポキシ樹脂を用いた印刷配線板は金属マイグレーションによる絶縁不良や導通破壊が発生しやすいと言う問題が生じてきた。金属マイグレーションとは、絶縁材料上または絶縁材料内の配線や回路パターンあるいは電極などを構成する金属が、高湿度環境下、電位差の作用によって絶縁材料上または絶縁材料内を移行する現象である。

また、エポキシ樹脂の硬化剤として従来から用いられているジシアソジアミドはエポキシ樹脂との相溶性が悪くブリブレグとした場合に、ジシアソジアミドが析出する可能性が高く、しかもこの

JP05-0041-01
 21.3.16
 OA

特開平3-43413(2)

硬化系による印刷配線板は軟化温度が低いなどの理由により、ドリル加工時に内層回路端に樹脂が付着するスミアが発生し易く、気中での長期耐熱性にも劣る。

これらの問題を解決する樹脂系として多官能性フェノール樹脂で硬化させたエポキシ樹脂がある。この硬化系による印刷配線板は、ジシアジアミド硬化系に比べてスミアの発生が半分以下となり気中での長期耐熱性も2倍以上に向上する。

しかしながら、いずれの硬化系でも金属マイグレーションの発生が懸念されており、特にジシアジアミド硬化系では吸湿性が高いため金属マイグレーションが発生し易い。

(発明が解決しようとする課題)

マイグレーション防止に優れた樹脂としては、トリアジン樹脂が挙げられるが、成形時の硬化収縮が大きいこと、接着性が低いこと、硬くもろいことなどの欠点を有している。また、特開昭63-54300号公報に示されるようなエポキシ樹脂にマイグレーション防止剤としてトリアジン化

合物を添加する方法では、トリアジン化合物を均一に分散させることが難しく、特性に大きなばらつきが生じる。

本発明は、かかる状況に鑑みなされたもので、印刷配線板の材料に適用した場合に、相溶性がよく、金属との接着性も良好で優れた電気絶縁特性を与えるエポキシ樹脂組成物を提供するものである。

(課題を解決するための手段)

すなわち、本発明のエポキシ樹脂組成物は、

- (a) エポキシ樹脂
- (b) 多官能性フェノール樹脂
- (c) 硬化促進剤
- (d) 還元剤および
- (e) 原素化合物

を必須成分として配合することを特長とする。以下本発明を詳細に説明する。

(a) のエポキシ樹脂としては、多官能であればどのようなものでもよく、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ

樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールFノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ヒダントイン型エポキシ樹脂、イソシアヌレート型エポキシ樹脂、脂肪族環状エポキシ樹脂およびそれらのハロゲン化物、水素添加物などがあり、分子量はどのようなものでもよく、また何種類かを併用することもできる。

(b) の多官能性フェノール樹脂としては、1分子中に官能基が2個以上ありエポキシ樹脂と反応するものであれば特に制約はなく、例えばビスフェノールA、ビスフェノールF、ポリビニルフェノール、またはフェノール、クレゾール、アルキルフェノール、カテコール、ビスフェノールA、ビスフェノールFなどのノボラック樹脂およびこれらのフェノール樹脂のハロゲン化物などがある。これらフェノール樹脂は何種類かを併用すること

もできる。配合量は、エポキシ基に対してフェノール性水酸基が0.5~1.5当量の範囲であることがドリル加工性の点から好ましい。

(c) の硬化促進剤としては、イミダゾール化合物、有機リン化合物、第3級アミン、第4級アンモニウム塩などが用いられるが、イミノ基をアクリロニトリル、イソシアネート、メラミンアクリレートなどでマスク化されたイミダゾール化合物を用いると、従来の2倍以上の保存安定性を持つアリアレグを得ることができる。

ここで用いられるイミダゾール化合物としては、イミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、4、5-ジフェニルイミダゾール、2-メチルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリン、2-ウンデシルイミダゾリン、2-ヘプタデシルイミダゾリン、2-イソプロピルイミダゾール、2、4-ジメチルイミダゾール、

特開平3-43413(3)

2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾリン、2-イソプロビルイミダゾリン、2, 4-ジメチルイミダゾリン、2-フェニル-4-メチルイミダゾリンなどがあり、マスク化剤としては、アクリロニトリル、フェニレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、メチレンビスフェニルイソシアネート、メラミンアクリレートなどがある。

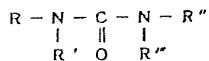
これらの硬化促進剤は何種類かを併用してもよく、配合量はエポキシ樹脂100重量部に対して0.01～5重量部が好ましい。0.01重量部より少ないと促進効果が小さく、5重量部より多いと保存安定性が悪くなる。

(d) の還元剤としては、フェノール系、硫黄系、リン系還元剤などが用いられるが、フェノール系還元剤を用いると、ドリル加工性などの他の特性を低下させることなく電気絶縁特性を向上させることができる。フェノール系還元剤としては、1, 2, 3-トリヒドロキシベンゼン、ブチル化ヒド

ロキシアニソール、2, 4-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノールなどのモノフェノール系や2, 2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-第三-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス-(3-メチル-6-第三-ブチルフェノール)などのビスフェノール系及び1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-第三-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス-(メチレン-3-(3', 5'-ジ-第三-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタンなどの高分子型フェノール系がある。硫黄系還元剤としては、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネートなどがある。リン系還元剤としては、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイトなどがある。これらの還元剤は何種類かを併用してもよく、配合量はエポキシ樹脂100重量部に対して0.1～20重量部が好ましい。0.1重量部以下では絶縁特性の向上はみられず、20重量部以上では逆に絶縁特性は低下する傾向を示す。

す。

(e) の尿素化合物としては



(ここでR, R', R'', R''は水素、アルキル基、アルカンを含む置換基、アルケンを含む置換基、シアノ基、ニトロ基、フェニル基などの芳香環を含む置換基、イミダゾールなどの複素環を含む置換基)の構造をもつもので、具体的には尿素、N-モノアルキル尿素、N, N-ジアルキル尿素、N, N'-ジアルキル尿素、N-アリル尿素、ジアセチル尿素、ジベンゾイル尿素、ベンゼンスルホニル尿素、P-トルエンスルホニル尿素、トリアルキル尿素、テトラアルキル尿素、フェニル尿素、ジフェニル尿素、N-P-エトキシフェニル-N'-ビニル尿素、ニトロソ尿素、ピウレア、ピウレット、グアニル尿素、ヒダントイン、アカルバミルプロビルトリエトキシシラン、その他ウレイド化合物、イソ尿素化合物、セミカルバジド化合物などがの鎖状、環状化合物がある。

これら尿素化合物は2種以上併用してもよい。配合量はエポキシ樹脂100重量部に対し0.1～10重量部である。0.1重量部よりすくないと銅箔引き剥がし強さなどの接着力が十分でなく、10重量部を越えるとドリル加工性等の耐熱性が低下する。

本発明に係るエポキシ樹脂組成物は各種の形態で利用に供されるが基材に塗布、含浸する際にはしばしば溶剤が用いられる。それらの溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、エチレングリコールモノメチルエーテル、N, N-ジメチルボルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、メタノール、エタノールなどがあり、これらは何種類かを混合して用いてもよい。

前記(a)～(e)を配合して得たワニスはガラス布、ガラス不織布または紙、ガラス以外を成分とする布等の基材に含有機、乾燥炉中で80～200°Cの範囲で乾燥させることにより、印刷配線板用プリプレグを得る。プリプレグは150～

特開平3-43413(4)

190°C, 20~80kgf/cm²の範囲で加熱加圧して印刷配線板または金属張積層板（以下MCしと称する）を製造することに用いられる。

ここでの乾燥とは、溶剤を使用した場合には溶剤を除去すること、溶剤を使用しない場合には室温で流動性がなくなるようにすることをいう。

(実施例)

以下、実施例に基づき更に本発明を説明する。

実施例 1

臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂

100重量部

(エポキシ当量 530)

フェノールノボラック樹脂 20重量部

(水酸基当量 106)

ヘキサメチレンジイソシアネートでマスクした
2-エチル-4-メチルイミダゾール

0.5重量部

ピロガロール 0.5重量部

尿素 2重量部

上記化合物をメチルエチルケトンに溶解し、不

揮発分70%のワニスを作製した。

実施例 2

実施例1におけるフェノールノボラック樹脂のかわりにビスフェノールAノボラック樹脂（水酸基当量114）を22重量部配合した。

実施例 3

実施例1におけるヘキサメチレンジイソシアネートでマスクした、2-エチル-4-メチルイミダゾールのかわりにマスクされていない2-エチル-4-メチルイミダゾールを0.2重量部配合した。

実施例 4

実施例1におけるピロガロールのかわりに4,4'-アブチリデンビス(3-メチル-6-ターシャリブチルフェノール)を0.5重量部配合した。

実施例 5

実施例1におけるピロガロールのかわりに、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシエチル)ブタンを0.5重量部配合した。

実施例 6

実施例1におけるピロガロールのかわりに、テトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジエトキシブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンを0.5重量部配合した。

実施例 7

実施例1におけるピロガロールのかわりに、ジラウリルチオプロピオネートを0.5重量部配合した。

実施例 8

実施例1におけるピロガロールのかわりに、トリフェニルホスファイトを0.5重量部配合した。

実施例 9

実施例1におけるピロガロールのかわりに、4,4'-アブチリデンビス(3-メチル-6-ターシャリブチルフェノール)を0.25重量部と、ジラウリルチオプロピオネートを0.25重量部配合した。

実施例 10

実施例1における尿素にかえてN,N-ジメチ

ル尿素を5重量部配合した。

実施例 11

実施例1における尿素にかえてピュレットを2重量部配合した。

実施例 12

実施例1における尿素にかえて7-カルバミルトリエトキシシランを2重量部配合した。

実施例 13

実施例1における尿素にかえて5,5-ジメチルヒグドントインを3重量部配合した。

比較例 1

実施例1においてピロガロールを配合しなかった。

比較例 2

実施例1において尿素を配合しなかった。

比較例 3

比較例1におけるフェノールノボラック樹脂のかわりにジシアジアミドを4重量部配合し、溶剤としてエチレングリコールモノメチルエーテルを更に加えた。

特開平3-43413(5)

実施例1～13、比較例1～3で得たワニスを0.2mm厚のガラス布に含浸後、140°Cで5～10分間加熱してプリプレグを得た。

このようにして得られたプリプレグ8枚の両側に18μm厚の銅箔を配置し、170°C、90分、50kg/cm²のプレス条件で両面銅張積層板を作製した。このMCLに回路加工を施し、マイグレーション試験を行った。スルーホール穴あけは0.9mm径のドリルを用いて回転数60,000rpm、送り速度1,800mm/minの条件で行った。穴壁間隔は350μmとし、各試料について400穴（スルーホール／スルーホール間200ヶ所）の絶縁抵抗を経時的に測定した。試験条件は、85°C/90%RH雰囲気中100V印加して行い、スルーホール／スルーホール間に導通破壊が発生するまでの日数を測定した。また、絶縁抵抗の測定は100V/1minで行った。

はんだ耐熱試験は、両面エッチングを施したMCLを260°Cのはんだに20秒間浸漬後、外観

を目視により評価し、ふくれのないものをOK、ふくれのあるものをNGとした。

プリプレグのゲルタイムは160°Cで測定し、塗工直後のプリプレグと、20°C/40%RHで60日間保管後のプリプレグのゲルタイムを測定することによりプリプレグの保存安定性を評価した。結果を表1に示す。

外層銅箔の引き剥がし強さは、外層銅箔上に1mm幅のラインを形成し、そのラインの90°方向の引き剥がし強さを50mm/分の引き剥がし速度で測定した。

また内層銅箔引き剥がし強さは、内層銅箔の光沢面に粗化処理を行い、その酸化銅処理面とプリプレグ層との引き剥がし強さを同様の条件で測定した。

耐塩酸試験は1mm幅のラインを形成した配線基板を35°Cの18%塩酸に60分間浸漬したものの引き剥がし強さを測定した。

還元剤を配合した実施例1～13は60日を過ぎても導通破壊せず、比較例1、2に比べて高い絶縁特性を示した。特にフェノール系の還元剤を用いた系は60日目の絶縁抵抗値も高い値を示した。また尿素化合物をした系では銅箔引き剥がし強さも良好であった。

〔発明の効果〕

以上の説明から明らかなように本発明のエポキシ樹脂組成物は、従来技術に比べて印刷配線板の材料に応用した場合、金属マイグレーションの発生を抑え、電気絶縁特性を向上させるものである。

表1 特性評価結果

項目	実験結果												比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	1	2	3
導通破壊までの日数	>60 はん															
外層銅箔 引け 剥が し強 さ kgf /cm ²	19	20	20	21	21	21	20	20	18	21	17	19	14	21	OK	OK
内層銅箔 引け 剥が し強 さ kgf /cm ²	18	19	19	20	18	18	20	19	18	17	20	15	17	0.7	OK	OK
はんだ 耐熱性	常温 耐熱性															
D-2700 初期	OK															
D-2700 60日後	OK															

1) ピロガロール等のフェノール系還元剤を配合した系での60日目の絶縁抵抗は10¹¹Ω以上。

2) 比較例、リン系還元剤を配合した系での60日目の絶縁抵抗は10⁹～10¹⁰Ωである。

代理人弁理士 廣瀬 章